

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 12114

(54) Agents floculants à base de poly(vinylimidazoline) ou de sel de ce dérivé, et leur procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 08 L 79/08.**

(22) Date de dépôt 23 avril 1976, à 15 h 37 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 25 avril 1975, n. 571.884 et le 29 octobre 1975, n. 626.897 aux noms de James Anthony Latty, Roger Patrick McDonnell et Ronald Augustus Fong.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 19-11-1976.

(71) Déposant : Société dite : ROHM AND HAAS COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

La présente invention concerne des dispersions d'agents flocculants à base de sel de poly(2-vinylimidazolinium) et de poly(vinyl-imidazoline), dispersés dans une huile inerte et leur formation in situ.

5 L'expression "in situ" signifie que l'on prépare la poly(vinyl-imidazoline) ou l'un de ses sels sous la forme d'une dispersion dans l'huile, plutôt que d'une dispersion séparée après la préparation du polymère.

Divers agents flocculants, polymères organiques sont bien
10 connus pour leur application dans la déshydratation de boues (telles qu'une boue d'égouts) ou pour la concentration de solides d'une quelconque autre façon en vue d'avoir une masse plus aisée à traiter. Des applications industrielles illustratives de ces polymères comprennent la filtration (clarification) de systèmes
15 aqueux, les opérations de fabrication de pâte et de papier, des stabilisants pour des boues de forage et lors de la récupération du pétrole dans les puits. Le bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) est bien connu pour être industriellement utile en tant qu'agent flocculant polymère à applications multiples (voir le brevet
20 des Etats-Unis d'Amérique n° 3 406 139).

Beaucoup d'agents flocculants polymères sont extrêmement difficiles à manipuler sous forme de poudre sèche, du fait qu'ils ont tendance à former de la poussière et peuvent être dangereux
25 s'ils sont inhalés en concentrations importantes ou viennent au contact des yeux. Des travailleurs qui ne sont pas familiarisés avec le traitement ou la maîtrise de produits chimiques dangereux sont donc susceptibles fréquemment de mal utiliser ces matières. De plus, les poudres sont difficiles à charger dans un procédé industriel, elles ne se dissolvent pas facilement dans l'eau avant
30 la floculation, et exigent de la part des travailleurs de l'atelier l'usage d'appareils respiratoires, de lunettes pour protéger les yeux et analogues. Le bisulfate de poly-(2-vinyl-imidazolinium) est particulièrement difficile à manipuler en raison de sa forme particulière fine, de sa teneur en acide et de son hygroscopicité
35 (qui exige une barrière contre la vapeur convenable, au cours du stockage et de l'expédition).

Dans les années récentes, la tentance a été d'utiliser des agents flocculants polymères sous une forme autre que celle de

poudre sèche. On a donc suggéré d'utiliser des matières telles que des composants d'émulsions (voir le brevet US n° 3 826 771), ou dissous dans l'eau (voir le brevet US n° 3 734 873). Malheureusement le bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) n'est que peu soluble dans l'eau et, dans la mesure où il est soluble, il forme une solution très visqueuse même à faibles concentrations.

Le procédé de la technique antérieure pour préparer des sels tels que le bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium pour implique la réaction du poly-acrylonitrile avec l'éthylène-diamine, en présence d'un solvant et d'un catalyseur, et on neutralise ensuite la polyvinyl-imidazoline résultante, pour former le bisulfate de poly-(2-vinyl-imidazolinium). Après la formation sous la forme de sel, on débarrasse le polymère des solvants, on le centrifuge et on le sèche en une poudre fine. Au cours de l'étape de centrifugation, il convient de prendre garde d'éviter l'absorption d'humidité par le produit hygroscopique. L'étape du séchage doit même être plus rigoureusement maîtrisée en raison de la sensibilité du polymère à la température, et le risque éventuel de la diminution du poids moléculaire lorsqu'il y a surchauffe. La dé-polymérisation, entre autres choses, peut donner lieu à une diminution de l'efficacité du polymère en tant qu'agent flocculant.

Or la Demanderesse a maintenant découvert que l'on peut préparer la poly(vinyl-imidazoline) et ses sels tel que le bisulfate, sous une forme dispersée dans un liquide, que l'on peut manipuler plus facilement, par exemple sans poussière de polymère ou dangers dus à l'inhalation ou au contact des yeux. L'invention fournit des dispersions stables de poly(vinyl-imidazoline) dans l'huile, qu'on peut faire réagir avec des solutions aqueuses acides préalablement à l'application à titre d'agent flocculant et qu'on peut ajouter à l'eau, former rapidement des solutions diluées des sels dans l'eau, et des dispersions stables de sels de poly(vinyl-imidazoline), tel que le bisulfate de poly-(2-vinyl-imidazolinium) que comportent les compositions d'agents flocculants.

L'invention offre un procédé de production de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) in situ, en présence d'un milieu de dispersion huileux, évitant les étapes habituelles de centrifugation et de séchage du mélange réactionnel.

Conformément à la présente invention, on dispose d'un

procédé de préparation d'une composition de poly(vinyl-imidazoline) ou d'un de ses sels, dispersée dans une huile inerte, qui comprend :

- a) la réaction d'un polymère d'acrylonitrile avec l'éthylène-
5 diamine en proportion molaire d'environ 1 à au moins 1, dans un solvant volatil contenant à titre de catalyseur, un sulfure organique ou inorganique, capable de former un groupe thiol acide et/ou d'engendrer du sulfure d'hydrogène dans les conditions de la réaction, tout en conservant le mélange réactionnel à température
10 comprise entre 40 et 100°C, et en atmosphère sèche, inerte, pour produire la poly(vinyl-imidazoline) et en chassant continuellement par purge, le produit secondaire d'ammoniac gazeux ; et
- b) la distillation du solvant volatil sous pression réduite, tout en ajoutant concurremment une quantité d'huile inerte telle
15 que l'on obtienne une dispersion dans laquelle la concentration de la poly(vinyl-imidazoline) ou l'un de ses sels dans l'huile ne soit pas supérieure à 65% en poids, un excès quelconque d'éthylène-diamine étant éliminé par distillation avant ou au cours de l'addition d'huile.

- 20 Le procédé peut englober les étapes d'addition d'un co-solvant pour la poly(vinyl-imidazoline) et de réaction de cette poly(vinyl-imidazoline) avec un acide selon une proportion molaire comprise entre 1:0,5 et 1:10, à température comprise entre 0 et 75°C, soit avant, soit après l'addition d'huile et l'élimination
25 du co-solvant.

- Donc, lors de la préparation du sel de poly(vinyl-imidazoline) selon la présente invention, la neutralisation peut se faire soit avant, soit après l'addition de l'huile. Pour la neutralisation avant l'addition d'huile, on chasse par distillation le
30 solvant volatil et un excès quelconque d'éthylène-diamine hors du produit de la réaction I, tout en ajoutant concurremment un solvant volatil "neuf". On ajoute un co-solvant et on neutralise la poly(vinyl-imidazoline). Ensuite, par échange de solvants, on élimine le solvant volatil tout en ajoutant concurremment de
35 l'huile. En variante, pour la neutralisation après addition d'huile, on chasse par distillation le solvant volatil et tout excès d'éthylène-diamine, hors du produit de la réaction I, tout en ajoutant concurremment de l'huile. On ajoute un co-solvant, on

neutralise le polymère et on élimine le co-solvant. De préférence, on ajoute l'huile avant la neutralisation.

Selon une forme principale de mise en oeuvre, la présente invention concerne une dispersion anhydre stable de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) dans une huile inerte, qu'on peut manipuler commodément et avec sécurité. On forme la dispersion par un procédé nouveau qui fournit un produit sous sa forme finale de formulation, après formation de sel, dans une huile inerte, en omettant les étapes coûteuses, lorsqu'elles ne sont pas susceptibles de dégrader le produit, de la centrifugation du lot et de séchage, selon le procédé de fabrication de la technique antérieure. Dans la préparation de bisulfate de poly(vinyl-imidazolinium), l'acide est l'acide sulfurique et la proportion molaire entre la poly(vinyl-imidazoline) et l'acide est de 1:1 à 1:10.

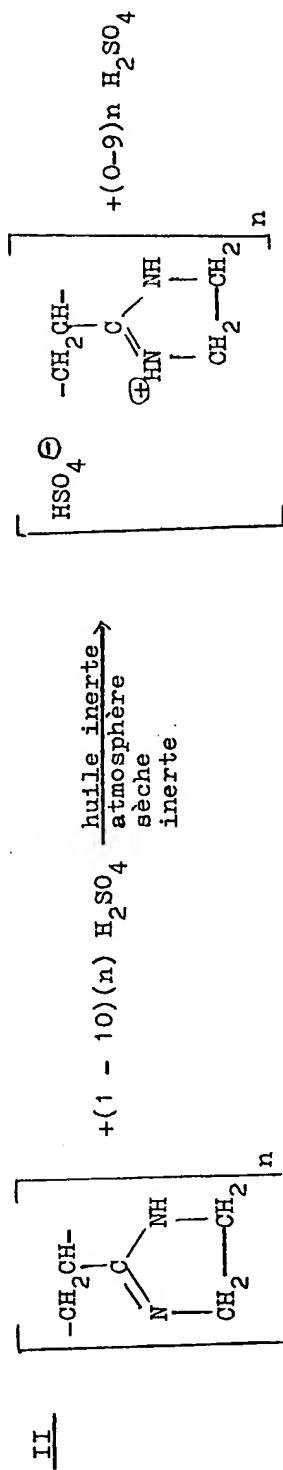
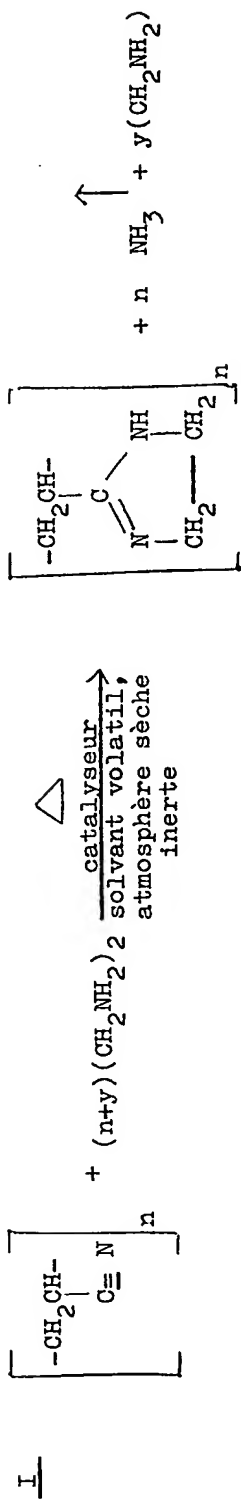
Selon une autre forme de mise en oeuvre, la présente invention concerne des dispersions stables de poly(vinyl-imidazolinium) dans une huile, qu'on peut ensuite transformer, pour l'application, en sels, tel que sous la forme du bisulfate, par addition d'acide sulfurique en solutions aqueuses. Le procédé de fabrication de cette forme intermédiaire d'agent flocculant évite aussi les étapes indésirables de la technique antérieure, de centrifugation du lot et du séchage.

Il est connu de faire réagir (d'après le brevet US n° 3 406 139) un polymère d'acrylonitrile avec l'éthylène-diamine en présence d'un catalyseur contenant au moins un élément choisi parmi le soufre, le sélénium ou le tellure, et un solvant organique et (facultativement un dispersant) pour produire la poly(vinyl-imidazoline) que l'on transforme ultérieurement en sa forme bisulfate.

La Demanderesse a maintenant découvert qu'en conduisant l'imidazolation en présence d'un solvant à bas point d'ébullition, par exemple le toluène, on peut facilement séparer du solvant la poly(vinyl-imidazoline) intermédiaire par distillation et on disperse dans une huile inerte. Facultativement, on peut laisser l'intermédiaire sous cette forme à transformer, par exemple par l'utilisateur final, sous sa forme bisulfate préalablement à la flocculation, ou bien on peut la faire réagir ensuite en sa forme

de bisulfate que l'utilisateur peut ultérieurement dissoudre pour utiliser la concentration. Les réactions de production du bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) peuvent être illustrées ainsi qu'il suit :

(voir formules page suivante)



n représente le nombre de moles des réactifs et des produits et
y représente les moles d'excès d'éthylène-diamine (EDA).

- Pour la commodité d'expression, on désignera dans la description qui suit et les revendications la réaction I par "imidazolation" et la réaction II par "neutralisation". Au contraire du procédé appliqué jusqu'à présent, on peut chasser le solvant
- 5 ajouté, utilisé lors de l'imidazolation, par distillation en même temps qu'un excès quelconque d'éthylène-diamine (ci-après désigné en variante par EDA), avant la neutralisation et, par conséquent, on préfère choisir un solvant à bas point d'ébullition particulièrement de façon à parvenir à une élimination totale du solvant.
- 10 La réaction I est achevée lorsque celle le dégagement d'ammoniac. Au cours de l'imidazolation, on conserve la température entre 40 et 100°C et de préférence à 85°C environ, par exemple entre 50 et 85°C, pour éviter une réticulation formant la poly-(N'-aminoéthyl)-vinyl-carboxamidine. On conduit l'imidazolation en présence d'une
- 15 atmosphère sèche, inerte, tel que N₂ sec, pour empêcher l'hydrolyse de la poly(2-vinyl-imidazoline) en aminoéthyl-acrylamide, des oxydations d'amine et pour entraîner le produit secondaire d'ammoniac. On préfère utiliser un agent dispersant tel que de la silice en poudre pour empêcher l'agglomération du produit réaction-
- 20 nel, mais ceci n'est pas essentiel.

La proportion molaire entre le polymère d'acrylonitrile et l'éthylène-diamine dans la réaction I peut être de 1 à au moins 1, de préférence d'environ 1:2.

- Concurremment à l'élimination du solvant, on ajoute une
- 25 huile inerte en quantité telle qu'elle permette la mise en formule du produit final sous forme de dispersion allant jusqu'à 65%, de préférence jusqu'à 50% en poids de l'agent flocculant polymère.

- Dans le cas de la poly(vinyl-imidazoline), la dispersion peut contenir jusqu'à 50% de solides environ (le complément étant
- 30 l'huile) de préférence entre environ 35 et 45% de solides.

- La poly(vinyl-imidazoline) dans l'huile, qui contient de préférence les adjuvants stabilisants présentement décrits, forme une dispersion stable qu'on peut mettre sur le marché sous des formes telles qu'un "concentré" ou "intermédiaire" à transformer
- 35 par l'utilisateur ou le distributeur, ou bien qu'on peut ultérieurement faire réagir sous la forme bisulfate qu'on peut facultativement mettre sur le marché sous la forme d'un agent flocculant qui n'exige qu'une dissolution pour l'application.

La neutralisation de l'imidazoline, par exemple par l'acide sulfurique, en présence d'un co-solvant (pour aider à la réaction de l'acide sulfurique avec la poly(vinyl-imidazoline), en atmosphère inerte, sèche, peut s'effectuer à température
5 comprise entre 0 et 75°C, de préférence entre 15 et 50°C. On débarrasse ensuite le produit du co-solvant.

Le produit réactionnel de la réaction II, après avoir été débarrassé du co-solvant, est une dispersion finement divisée de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) dans l'huile, appropriée
10 sans autre traitement ou adjuvants, à l'application industrielle en tant qu'agent flocculant. Facultativement toutefois, il peut être désirable d'ajouter d'autres composants adjuvants tels que des agents tensio-actifs, des parfums, des stabilisants, des épaississants et des agents améliorant la viscosité, pour renforcer la
15 viscosité, l'odeur, la stabilité dans des conditions de congélation-liquéfaction alternées et autres propriétés et la dispersion.

En évitant les étapes difficiles de centrifugation et de séchage du polymère sensible à la chaleur et hygroscopique, la présente invention abaisse de façon inhérente les frais de
20 production industrielle et empêche la dégradation probable du produit. Bien que le comportement du produit selon la présente invention ne soit dépendant d'aucune théorie ou hypothèse quelconque présentement exprimée, ni sans que la Demanderesse désire être liée par l'une quelconque, on peut postuler que l'humidité et
25 l'excès de chaleur engendrés au cours du séchage peut conduire à une dé-polymérisation et/ou à des sites moins actifs sur le polymère, chacun affectant défavorablement son comportement en tant qu'agent flocculant.

On peut utiliser une dispersion polymère produite selon
30 l'invention, de la même façon qu'un agent flocculant pulvérulent, c'est-à-dire qu'on peut la dissoudre dans l'eau et l'ajouter à une boue d'égouts dans une installation de traitement. En raison de la forme dispersée de l'agent flocculant, elle est bien plus facile à dissoudre dans l'eau, ce qui élimine les problèmes de l'agglomération rencontrés jusqu'à présent avec des poudres. De plus, le
35 polymère flocculant actif est bien plus sûr à manipuler par des travailleurs dans une application industrielle, en raison de sa forme enveloppée d'huile ne donnant pas de poussière.

Pour effectuer la déshydratation de suspensions aqueuses de matières finement divisées, insolubles dans l'eau, on ajoute à la suspension aqueuse comportant la matière en suspension, organique et/ou inorganique à faire flocculer, de 0,001 à 5%, par rapport au poids de matière en suspension, du polymère linéaire hydrosoluble ci-dessus défini (en négligeant l'huile inerte), que la matière en suspension soit de caractère essentiellement minéral ou qu'elle soit de caractère à prédominance organique, comme dans le cas d'une boue d'égoûts. Cette quantité peut varier largement puisqu'elle dépend de la nature et de la quantité de la matière présente en suspension que l'on désire séparer de l'eau. De même, la quantité de polymère nécessaire est relative à la vitesse de floculation qu'on désire atteindre, des quantités plus importantes conduisant généralement à une déshydratation plus rapide. De plus, la quantité précise de l'agent flocculant ajouté peut dépendre du système particulier et dépend fréquemment de la dimension des particules à faire flocculer, ou de leur surface spécifique. Par exemple, des particules de bentonite ont des surfaces spécifiques extrêmement élevées et, lorsque la matière en suspension en contient une forte proportion, la suspension peut exiger, apparemment pour cette raison, des quantités aussi importantes que 1 à 3% en poids d'agent de floculation (par rapport au poids de la matière en suspension), pour produire des résultats optimaux. Pour la plupart des systèmes rencontrés dans les opérations de traitement de minerais cependant, les proportions préférées de l'agent flocculant sont de 0,01 à 0,2% du poids de la matière en suspension.

Après l'introduction de l'agent de floculation, on peut laisser la suspension se déposer et décanner ensuite ou bien on peut filtrer la suspension, ou séparer la suspension par filtration ou centrifugation. On a trouvé que l'utilisation des agents flocculants selon la présente invention augmente l'ampleur de la sédimentation, et la facilité de la filtration, de la centrifugation et de la flottation.

De même, les agents de floculation selon la présente invention sont utiles pour faciliter la déshydratation de nombreuses suspensions aqueuses de matières organiques que la matière en suspension soit en totalité organique ou qu'elle soit un

mélange de matières organiques et inorganiques, dans lequel prédomine en poids la portion organique. Des exemples de ces suspensions aqueuses comprennent les déchets industriels, tels que ceux qui sont rejetés par les laiteries et sucreries, les déchets de distilleries, les déchets de fermentation, les déchets provenant d'usines de fabrication du papier, les déchets provenant de teintureries, les suspensions d'eaux usées telles que les boues de type quelconque provenant d'une usine de traitement des eaux usées, comme les boues digérées, les boues activées, les boues brutes ou primaires ou leurs mélanges. La filtration et la sédimentation de ces matières de déchets sont généralement compliquées du fait qu'elles sont de caractère assez complexe et qu'elles peuvent comprendre des combinaisons de matières organiques et/ou minérales finement divisées qui sont relativement inertes, conjointement avec des matières organiques finement divisées, hydrophiles qui se trouvent en conditions gonflées et rendent le séchage soit du gâteau de filtre, soit du gâteau de sédimentation pratiquement impossible. Elles peuvent aussi contenir, outre des matières polymères hydrophiles, qui gonflent et donnent lieu aux difficultés qui viennent d'être signalées, des agents tensio-actifs tels que des détergents, des agents de dispersion et des agents colloïdes protecteurs, tous ayant tendance à maintenir la matière en condition de suspension et renforcent les problèmes rencontrés lors de la filtration et/ou de la sédimentation.

Lorsqu'on utilise les compositions liquides d'agent flocculant selon l'invention, la portion d'huile inerte doit être négligée lorsqu'on calcule les proportions d'agent flocculant "actif" nécessaire. L'huile se sépare aisément de l'agent flocculant par dissolution avec l'eau à la concentration désirée pour la floculation et n'interfère plus ensuite avec la floculation. De même, on a observé que l'huile est éliminée sélectivement de la boue traitée, par son adsorption par les solides déposés ou filtrés. L'huile peut aussi avoir la fonction bénéfique de permettre de détacher facilement le gâteau de filtration sur le filtre.

La réaction entre le polymère d'acrylonitrile et l'éthylène-diamine est favorisée par l'utilisation d'un catalyseur, sulfure organique ou inorganique, de préférence un catalyseur capable de former un groupe thiol acide et/ou d'engendrer au moins

en quantités à l'état de traces, de sulfure d'hydrogène dans les conditions réactionnelles. Des catalyseurs appropriés comprennent les suivants, seuls ou en combinaisons : le sulfure de carbone, le thio-acétamide, l'acide méthane-sulfonique, l'acide p-toluène-sulfonique, des sels d'acide dithiocarbamique, l'acide thio-acétique, le Dithane (éthylène bis-dithiocarbamate de sodium hexahydraté), le soufre élémentaire, les mélanges $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CaS} + \text{MgCl}_2$, Na_2S , $\text{Na}_2\text{S} + \text{acide acétique}$ et le polysulfure d'ammonium.

La quantité minimale de catalyseur requise pour l'imidazolation est celle qui favorise la catalyse, de préférence environ 0,1% en poids, par rapport à la charge de polyacrylonitrile. Même des quantités plus faibles peuvent être utiles lorsque la réaction se produit à température proche de la valeur optimale. Un taux de catalyseur particulièrement préféré lorsque l'on utilise CS_2 , est de 1,4% en poids par rapport à la charge en polyacrylonitrile. Evidemment, on peut permettre des quantités bien supérieures, aussi élevées peut-être que 5 à 10 fois la quantité préférée de CS_2 . Le taux désiré est dicté dans une large mesure par l'importance de la maîtrise désirée de la vitesse réactionnelle et aussi l'occurrence de réactions secondaires compétitives.

Des "huiles inertes" appropriées, utiles conformément à la mise en oeuvre de la présente invention englobent celles qui sont d'origine minérale, végétale et animale toutefois, on préfère fortement des huiles minérales qui n'ont pas de groupes fonctionnels réactifs. De façon spécifique, les huiles les plus souhaitables sont paraffiniques et contiennent des hydrocarbures à longue chaîne droite ou ramifiée. Idéalement, la Demanderesse préfère des huiles entièrement composées d'hydrocarbures saturés à chaîne ouverte (aliphatique) et cycliques saturés (naphténiques). Bien qu'il soit désirable que tous les hydrocarbures non saturés et aromatiques soient exclus, comme dans les huiles minérales blanches très purifiées, cette exigence n'est économiquement pas réaliste. Au mieux, l'huile doit avoir une faible insaturation, doit avoir une coloration stable et ne doit avoir qu'une faible odeur.

La gamme de viscosité de l'huile inerte peut être comprise entre 30 et 650 SUS à 100°F (Saybolt Universal Seconds à 37,8°C), la gamme de viscosité préférée allant de 300 à 650 SUS.

D'autres propriétés physiques préférées sont les suivantes :

Point d'éclair : supérieur à 165°C environ

Point d'ébullition : supérieur à 170°C

Densité : 0,85 à 0,90 g/ml à 15,6°C

5 Gamme de poids moléculaire entre 350 et 500.

De nombreuses huiles inertes appropriées sont mises sur le marché par des fournisseurs d'huile, tels que les suivants :

Gulf - "Paramid Oil" 450 (SUS)

10 Citgo - "Sentry 35"

Sunoco - Huiles "Sunpar 130" et "Circusol 430"

Humble Oil Company - Huiles "Isopar" (huiles isoparaffiniques)

15 Witco Chemical - Huile "Kaydol USP" (huile blanche raffinée)

Exxon "330 SUS Neutral Oil".

Le point d'ébullition de l'huile est de préférence supérieur à 170°C, et mieux encore il est d'environ 260°C.

L'exigence d'inertie de l'huile appropriée à la mise en
20 véhicule de l'agent floculant actif rend généralement indésirable l'utilisation des huiles animales ou végétales. Ceci est dû à la tendance qu'ont ces huiles à contenir certaines insaturations, des liaisons ester, des hydrocarbures aromatiques et d'autres fonctionnalités qui sont facilement affectées par l'acide sulfurique.
25 que. Cependant des huiles de silicone présentent la plupart des propriétés désirées requises et entrent donc par conséquent dans la liste préférée des huiles inertes.

Parmi les solvants "volatils" convenables, qui sont utiles selon la présente invention, se trouvent des hydrocarbures
30 aliphatiques et aromatiques. Parmi les hydrocarbures aromatiques préférés se trouvent le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, et le benzène. Les hydrocarbures aliphatiques préférés comprennent l'heptane, l'octane (et tous leurs isomères ramifiés) et le cyclohexane.

35 En plus de l'azote en tant que milieu gazeux inerte pour la réaction, d'autres gaz inertes possibles sont l'hélium et l'argon.

Une pression élevée pour la réaction d'imidazolation n'est

pas désirable de fait qu'elle a tendance à faire interférence avec la réaction d'équilibre dans une direction défavorable, tandis qu'un vide est indésirable en raison de la basse température réactionnelle et de la volatilité du solvant. En conséquence, il
5 est préférable d'opérer à la pression atmosphérique ou à une valeur proche.

Pour chasser le solvant volatil sous pression réduite, à la suite de l'imidazolation, il est désirable de conserver la température de la solution entre 25 et 50°C pendant la majeure
10 partie de la distillation, suivie par une élévation de la température à 65°C pour l'élimination du solvant résiduel. Des températures nettement supérieures peuvent être préjudiciables à la stabilité du produit.

Les co-solvants de la présente invention, sont généralement
15 ment des esters volatils tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, et le propionate de méthyle, bien qu'un solvant inerte quelconque qui aide à la dissolution de l'acide dans l'huile par exemple de l'acide sulfurique, puisse
20 être utile pour le procédé de la présente invention. L'élimination du co-solvant implique une distillation avec modification de la pression en ce sens que l'on conserve la température initiale de la réaction relativement basse, c'est-à-dire inférieure à 50°C environ et qu'ensuite, on la laisse s'élever à 65°C pendant
25 approximativement une heure pour chasser le solvant résiduel.

Pour stabiliser ou renforcer les propriétés physiques de la composition de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) dispersé dans l'huile, il peut être désirable d'y ajouter un ou plusieurs composants facultatifs ou "adjuvants" tels que des agents tensio-
30 actifs, dispersants, des charges, des agents augmentant la viscosité, abaissant la viscosité, des agents masquant l'odeur ou produits analogues.

Certains exemples caractéristiques d'agents tensio-actifs sont :

- 35 des alcools gras poly-éthoxylés,
des acides gras poly-éthoxylés,
des acides carboxyliques à longue chaîne et leurs esters
tels que des esters d'acide stéarique, d'acide oléique, des

- glycérides d'acides gras, des esters d'acides gras alcoylés,
des polyoxyalcène-glycols
des phtalates d'alcoyle
des mono-esters de sorbitanne
5 des polymères séquencés de mélanges d'oxydes d'éthylène
et de propylène
des alcoyl-phénols (triton) + des alcoyl-phénols
éthoxylés.

- Les agents tensio-actifs préférés doivent être hydrosolubles et non-réactifs vis-à-vis du bisulfate de poly(2-vinylimidazolinium).

- Des dispersants sont utiles pour améliorer la stabilité de la suspension. Pour éviter la formation d'un gâteau dur de bisulfate de poly(2-vinylimidazolinium) en raison du dépôt, il peut être désirable d'inclure une charge inorganique telle que de la silice en poudre, Hy Sil 233, Zeolex 23 ou Microperl GT-43. Les polyméthacrylates et leurs copolymères sont utiles à titre d'agents renforçant la viscosité, tandis que l'on peut utiliser, pour abaisser la viscosité, la lécithine, des diéthanolamides d'acides à longue chaîne et des bis-urées (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 819 561). On peut améliorer l'odeur (pour éliminer ou masquer l'odeur de l'acétate d'éthyle ou du toluène) par incorporation d'un ou de plusieurs parfums, tels que les huiles essentielles de pin, de coco, d'eucalyptus, de citron, de menthe poivrée ou de girofle.

- Les exemples suivants illustrent des concentrations désirables de dispersions de poly(vinylimidazoline), mais d'autres concentrations, telles que celle qui contient entre 45 et 50% en poids, par exemple 45% de poly(vinylimidazoline) dans l'huile peuvent être même encore plus souhaitables pour certaines applications. Les concentrations de dilution dans l'eau, préalablement à la floculation, peuvent aussi varier dans une large gamme entre environ 1 et environ 20%. Lorsqu'on transforme la poly(vinylimidazoline) dispersée dans l'huile sous la forme du bisulfate, par addition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, il est préférable d'utiliser des quantités approximativement stoechiométriques de l'acide, de façon à former soit le sulfate (0,5 mole de H_2SO_4 par mole de polyvinylimidazoline) soit le bisulfate (1 mole

pour 1 mole), ou bien un léger excès. Il est en général préférable d'utiliser environ 0,5 à 1,5 mole d'acide sulfurique par mole de poly(vinyl-imidazoline), et mieux encore environ 1:1,2, et une quantité d'eau suffisante pour diluer le produit réactionnel à la
5 concentration d'application.

La composition dispersée dans l'huile, préparée par le procédé in situ de la présente invention est supérieure aux mélanges dispersés dans l'huile préparés simplement par addition de poly(vinyl-imidazoline) ou de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium)
10 dans l'huile. Des particules de matières actives ont tendance à demeurer en dispersion lorsqu'on fait la préparation in situ, au contraire des particules sèches qui tendent à se déposer et à former un gâteau dur lorsqu'on les ajoute à la même huile (vec les mêmes adjuvants). Des dispersions de gâteaux peuvent être très
15 gênantes lorsqu'on les utilise pour former la solution aqueuse de floculation. Elles peuvent être par exemple difficiles à verser hors du récipient.

Bien qu'on n'ait pas entièrement compris la raison pour laquelle des dispersions formées in situ sont plus stables, on a
20 postulé que la densité et la dimension des particules sont des facteurs très importants. Par exemple, des particules de poudre sèche de poly(vinyl-imidazoline) non neutralisée ont une densité, telle que mesurée en appareil Beckman de pycnomètre à air, de 1,27 g/ml environ tandis que le bisulfate de (2-vinyl-imidazolinium)
25 en poudre sèche a une densité particulière d'environ 1,62 g/ml environ, le premier composant nommé étant plus facilement dispersé que l'autre. Tel qu'on le prépare industriellement, le bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolium) en poudre sèche a un diamètre d'environ 50 à 55 microns, et cette même matière, telle que préparée in
30 situ dans l'huile a un diamètre moyen d'environ 25 microns. Le procédé selon l'invention pour la préparation in situ dans l'huile, évite naturellement ou rend minimale la formation d'aggrégats, du fait qu'il assure un milieu de dispersion inerte d'huile.

Certaines formes préférées seront maintenant particulièrement décrites dans les exemples qui vont suivre dans lesquels
35 tous les pourcentages sont pondéraux et les températures sont en degrés Celsius, à moins d'une indication contraire.

EXEMPLE 1.-

Dans un ballon à résine de un litre, à 4 tubulures, muni d'un agitateur, d'un thermomètre à immersion en verre, d'un adaptateur d'arrivée d'azote, d'un condenseur de Friedrich avec
5 dégagement sur un ballon de filtre contenant une solution acide, on charge 53 parties (1,0 mole) de polyacrylonitrile, 232 parties de toluène, 5 parties de silice en poudre du commerce, 113 parties d'éthylène-diamine et 0,75 partie de sulfure de carbone (1,42% par rapport au poids du polyacrylonitrile). On chauffe le mélange
10 réactionnel en agitant, sous azote, à température de 80 à 85°C pendant 5 h 1/2, à l'issue de quoi il s'est dégagé 92 à 97% de la quantité théorique d'ammoniac. Le produit de poly(vinyl-imidazoline) est un solide dispersé dans une bouillie liquide et on peut l'isoler, comme dans la technique antérieure, le sécher et l'utiliser ensuite
15 pour le traitement des eaux .

EXEMPLE 2.-

On conduit un échange de solvant sur la suspension réactionnelle de l'exemple 1, en chargeant la suspension dans un ballon de 1 litre avec une ampoule à brome contenant 225 parties
20 de "350 SUS Neutral Oil" (huile neutre 350 SUS), muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur de distillation. On conduit la distillation sous pression réduite, la pression étant variable au cours de la distillation de 200 à 20 mm Hg, tout en conservant la température du mélange réactionnel à ou inférieure
25 à 50°C. On remplace continuellement le distillat par l'huile. La solution résultante est une suspension de 28 à 31% de poly(2-vinyl-imidazoline) dans l'huile neutre 350 SUS, que l'on peut utiliser dans un traitement d'eau.

En suivant le processus de l'exemple 2, on accomplit
30 l'échange de solvant dans une expérience séparée en siphonnant 75% du liquide, introduction de l'huile et élimination finale du solvant par distillation.

En suivant le processus de l'exemple 2, on accomplit l'échange de solvant en trois expériences séparées en remplaçant
35 l'huile neutre "350 SUS Neutral Oil" (1) par "Squibb Mineral Oil", (2) par "Nujol" et (3) par "650 SUS Neutral Oil".

EXEMPLE 3.-

On effectue la synthèse du bisulfate, gel de la poly

(vinyl-imidazoline) par addition de 115 parties d'acide sulfurique concentré et 76,2 parties d'acétate d'éthyle à titre de co-solvant, à la dispersion liquide de l'exemple 2 en agitant à 250 tours/minute tout en gardant la solution en atmosphère sèche inerte et à

5 température de 30 à 35°C. On chasse ensuite le co-solvant d'acétate d'éthyle par distillation sous pression réduite, la pression étant variable entre 200 et 50 mm Hg. Le produit, qui est une dispersion de 40 à 51% de bisulfate de polyvinyl-imidazolium dans l'huile neutre 350, est utilisé ensuite pour faciliter la filtration de

10 boues d'égouts.

En suivant le processus de l'exemple 3, on neutralise un échantillon différent de poly(2-vinyl-imidazoline) à 50°C.

En suivant le processus de l'exemple 3, on neutralise à 15 à 20°C un mélange réactionnel supplémentaire correspondant à

15 celui de l'exemple 2.

EXEMPLE 4.-

On ajoute lentement la dispersion dans l'huile de poly-(2-vinyl-imidazoline) produite conformément à l'exemple 2, et en agitant, à 1,960 parties d'une solution aqueuse à 5% en poids

20 d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'on obtienne la dissolution totale du polymère. On utilise ensuite efficacement la solution aqueuse résultante pour la clarification des eaux.

EXEMPLE 5.-

On ajoute à 450 parties de la suspension de l'exemple 3,

25 13,5 parties d'un alcool gras poly-éthoxylé, agent tensio-actif dont la valeur de la balance hydrophile-lipophile est 14 à 16, et 4,5 parties de silice en poudre en tant qu'agent dispersant. Le produit résultant présente une meilleure stabilité en suspension et permet la dissolution rapide du produit dans l'eau sans la

30 nécessité de disposer d'un équipement d'agitation à grande vitesse.

EXEMPLE 6.-

En utilisant l'appareil de l'exemple 1, on chauffe une suspension de 342 parties de xylène, 53 parties de polyacrylonitrile, 5 parties de silice en poudre, 138 parties d'éthylène-diamine et

35 0,6 parties de sulfure de carbone, en agitant sous azote et 80 - 85°C pendant 8 h 1/2, et l'on obtient une transformation de 90 à 95%. On effectue l'échange de solvants avec 200 parties d'huile neutre 350 et une température de solution comprise entre 65 et

70°C. La poly(vinyl-imidazoline) dispersée dans l'huile minérale peut ensuite être transformée en un sel et utilisée dans la déshydratation de la pâte à papier.

On répète le processus de l'exemple 6, mais en remplaçant
5 le solvant de xylène par "Squibb Mineral Oil".

EXEMPLE 7.-

On répète le processus de l'exemple 1, mais en utilisant 2,25 parties de sulfure de carbone au lieu de 0,75 partie, pour produire la poly(2-vinyl-imidazoline).

10 On répète le processus de l'exemple 1, mais en utilisant 1,5 partie de sulfure de carbone au lieu de 0,75 partie, pour produire la poly-(2-vinyl-imidazoline).

EXEMPLE 8.-

En utilisant l'appareil de l'exemple 1, on prépare une
15 suspension contenant 342 parties de toluène, 53 parties de polyacrylonitrile, 5 parties de silice en poudre, 138 parties d'éthylène-diamine et 4,8 parties d'acide méthane-sulfonique. On agite le mélange sous azote à 85°C pendant 17 heures, après quoi il s'est dégagé 86,5% de la quantité théorique d'ammoniac. La poly(vinyl-
20 imidazoline) est un solide que l'on peut isoler comme selon la technique antérieure qu'on sèche et qu'on utilise ultérieurement au traitement des eaux.

EXEMPLE 9.-

On charge une suspension liquide préparée conformément à
25 l'exemple 1, dans un ballon de un litre muni d'une ampoule à brome contenant 284 parties de toluène, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur de distillation. On conduit la distillation sous 175 mm Hg en remplaçant le distillat par du toluène provenant de l'ampoule à brome. On neutralise ensuite la poly(vinyl-imidazoline)
30 entre 15 et 20°C avec 115 parties d'acide sulfurique concentré en utilisant à titre de co-solvant, 76,2 parties d'acétate d'éthyle. On effectue ensuite un échange de solvant avec 200 parties d'huile neutre 350 par distillation sous pression réduite, pour fournir un produit final composé d'une dispersion à 50% de bisulfate de
35 poly(vinyl-imidazolinium) dans l'huile.

EXEMPLE 10.-

On répète le processus de l'exemple 1, mais en omettant la charge de poudre de silice, pour fournir la poly-(2-vinyl-

imidazoline).

EXEMPLE 11.-

On répète le processus de l'exemple 1, mais en utilisant les charges suivantes : 53,0 parties de polyacrylonitrile, 5 parties
5 de silice en poudre, 138 parties d'éthylène-diamine, 342 parties de toluène et 0,5 partie de sulfure de carbone. On agite le mélange réactionnel sous azote pendant 8 heures jusqu'à ce qu'on obtienne une transformation à 85,4%. On peut isoler le produit de la suspension liquide comme selon la technique antérieure, le sécher et
10 l'utiliser ultérieurement au traitement des eaux.

EXEMPLE 12.-

On répète le processus de l'exemple 1, mais en utilisant les charges suivantes : 53,0 parties de polyacrylonitrile, 2,5 parties de silice en poudre, 99,2 parties d'éthylène diamine,
15 173 parties de toluène et 0,75 partie de sulfure de carbone. On agite le mélange réactionnel sous azote pendant 9 heures, jusqu'à ce qu'on obtienne une transformation de 95,61%. On peut traiter le produit comme aux exemples 2 et 3 pour donner le bisulfate de poly(vinyl-imidazolinium), dispersé dans l'huile.

20 EXEMPLE 13.-

On ajoute à une solution de 53 parties de polyacrylonitrile dans 232 parties de toluène, 5 parties de silice industrielle en poudre, 72,1 parties d'éthylène diamine et 1,5 partie de sulfure de carbone. On agite le mélange réactionnel sous azote
25 pendant 5 heures et l'on obtient ainsi une transformation à 86% en poly(vinyl-imidazoline). On effectue un échange de solvant avec 225 parties d'une huile minérale inerte par distillation sous pression réduite. On prépare le bisulfate de poly(vinyl-imidazoline) par addition au mélange réactionnel de 76,2 parties d'acétate
30 d'éthyle, à titre de co-solvant suivie par l'addition lente de 115 parties d'acide sulfurique concentré tout en conservant la température réactionnelle à 30 - 35°C . A la suite de la formation du sel, on chasse l'acétate d'éthyle par distillation, ce qui donne une dispersion à 50% de bisulfate de poly(vinyl-
35 imidazoline) dans l'huile minérale. On peut ensuite utiliser le produit pour le traitement des eaux.

EXEMPLE 14.-

On évalue l'efficacité du bisulfate de poly(2-vinyl-

imidazolinium) produit conformément à l'un ou à plusieurs des exemples précédents, quant à son efficacité dans un traitement secondaire de déshydratation de boue d'égouts (filtre à ruissellement) par une expérience avec filtre EIMCO, telle qu'esquissée ci-après : on dissout dans de l'eau déminéralisée le polymère, soit sous forme liquide, soit sous forme de poudre sèche, pour faire une solution active à 3% en poids. On mélange un volume spécifié de solution à 3% avec une quantité suffisante d'eau déminéralisée pour faire 100 cm³ de solution d'application. On ajoute 100 cm³ de la solution d'application à 1500 cm³ d'un filtre à ruissellement pour une boue d'égouts industriels et on mélange à l'aide d'un agitateur à deux palettes à 1900 tours/minutes pendant 45 secondes. On immerge une feuille filtrante d'environ 1 dm², en relation avec un vide de 380 mm de Hg, dans 1600 cm³ de la boue d'égouts traitée avec le polymère, pendant une minute. On retire la feuille filtrante de la boue d'égouts et on la retourne, tout en la conservant, en relation avec le vide, pendant deux minutes. On mesure le volume du liquide de filtrat à la fin des trois minutes et les propriétés de détachement du gâteau de filtre sont déterminées.

On obtient les données présentées ci-après par le procédé suivant : (a) on porte le volume de filtrat recueilli en fonction du poids de polymère ajouté à la suspension ; (b) on trace la meilleure droite qui s'accorde aux données, (c) on effectue l'interpolation pour déterminer le poids de polymère nécessaire pour engendrer 400 cm³ de fluide de filtrat.

Echantillon N° (°)	% en poids de solides en suspension	% de modification dans l'efficacité de la deshydratation
1 + témoin	4,9	+ 3
2 + témoin	4,4	+ 1
3 + témoin	4,8	+ 12
4 + témoin	6,2	+ 9

(°) Chaque échantillon représente deux expériences, l'une pour le produit dispersé dans l'huile selon l'invention, et un produit témoin (le bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) en poudre).

Le pourcentage de modification dans l'efficacité de deshydratation est défini comme étant 100 fois la différence entre le poids de poudre sèche de bisulfate de poly-(2-vinyl-imidazolinium)

(A), et le poids de l'échantillon à analyser, le produit (B) dispersé dans l'huile, divisé par le poids de A, lorsque ces poids sont ceux requis pour engendrer 400 cm^3 de liquide de filtrat $(A - B/A) \times 100$. La modification de l'efficacité de la déshydratation est définie comme étant positive lorsqu'il est nécessaire d'avoir moins d'échantillon à traiter pour engendrer 400 cm^3 d'échantillon que pour le polymère étalon.

Dans les résultats d'expériences présentés ci-dessus, on trouve que le bisulfate de poly-(2-vinyl-imidazolinium) dispersé dans l'huile est supérieur à la forme de poudre sèche du polymère lorsqu'on l'étudie avec une boue d'égouts.

En suivant le processus de la Réaction II ci-dessus, on peut préparer d'autres sels de poly(vinyl-imidazoline), tels que les chlorures, nitrates, acétates, oxalates, phosphates, phthalates et formiates. De plus, les dispersions dans l'huile selon la présente invention sont facilement inversées dans l'eau pour former des solutions aqueuses du composant actif, l'huile inerte formant à la surface de l'eau une couche séparée ou bien dispersée pour donner une émulsion de type huile dans l'eau.

20 EXEMPLE 15.-

On charge dans un ballon à résine de 1 litre à 4 tubulures, muni d'un agitateur, d'un thermomètre en verre à immersion, d'un adaptateur d'arrivée d'azote et d'un condenseur de Friedrich avec dégagement sur un ballon filtrant contenant une solution d'acide, 53 parties (1,0 mole) de polyacrylonitrile, 232 parties de toluène, 5 parties d'une poudre industrielle de silice, 113 parties d'éthylène-diamine et 0,75 partie de sulfure de carbone (1,42% par rapport au poids du polyacrylonitrile). On chauffe le mélange réactionnel en agitant sous azote à température de 80 à 85°C pendant 5 h 1/2, à l'issue de quoi il s'est dégagé de 92 à 97% de la quantité théorique d'ammoniac. Le produit de poly-(vinyl-imidazoline) est un solide dispersé dans la suspension liquide et on peut l'isoler comme selon la technique antérieure, sécher et l'utiliser ultérieurement au traitement des eaux.

35 EXEMPLE 16.-

On effectue un échange de solvant sur la suspension réactionnelle de l'exemple 15, en chargeant la suspension dans un ballon de un litre muni d'une ampoule à brome contenant 178 parties

d'huile neutre 450 SUS, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur de distillation. On effectue la distillation sous pression réduite, la pression étant variable au cours de la distillation de 200 à 20 mm Hg, tout en conservant le mélange

5 réactionnel à température de 50°C ou inférieure. On remplace continuellement le distillat par un poids équivalent d'huile de façon à conserver la fluidité du lot. La solution résultante est une suspension à 35% de poly-(vinyl-imidazoline) dans l'huile 450 SUS, que l'on peut utiliser après transformation en sa forme

10 de bisulfate pour le traitement des eaux.

Pour préparer une solution d'agent flocculant à 3%, on ajoute 6,4 parties de la suspension à 35% de poly(vinylimidazoline) dans l'huile de l'exemple 16, à 750 tours/minute, à 145 parties d'eau contenant 2,25 parties d'acide sulfurique. On agite

15 la solution pendant une heure, après quoi on trouve qu'elle est appropriée à l'utilisation lors de la déshydratation de boue comme indiqué ci-dessus dans l'exemple 14.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de poly-(vinyl-imidazoline), ou de l'un de ses sels, en dispersion dans une huile inerte, caractérisé en ce que

- 5 (a) on fait réagir un polymère d'acrylonitrile avec l'éthylène-diamine, en proportions molaires de 1 à 1 au moins, dans un solvant volatil, contenant un sulfure organique ou inorganique à titre de catalyseur, capable de former un groupe thiol acide et/ou d'engendrer du sulfure d'hydrogène dans les conditions réaction-
10 nelles, tout en conservant le milieu réactionnel à température comprise entre 40 et 100°C et sous atmosphère inerte sèche, pour produire la poly(vinyl-imidazoline) et on chasse continuellement par purge l'ammoniac gazeux formé comme produit secondaire ;
(b) on chasse le solvant volatil par distillation sous pression
15 réduite, tout en ajoutant concurremment une quantité d'huile inerte telle qu'elle fournisse une dispersion dans laquelle la concentration en poly(vinyl-imidazoline) ou l'un de ses sels dans l'huile, n'est pas supérieure à 65% en poids, un excès quelconque d'éthylène diamine étant éliminé par distillation avant ou au
20 cours de l'addition d'huile.

2. Procédé selon la revendication 1, pour la préparation d'un sel de poly(vinyl-imidazoline), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de l'addition d'un co-solvant à la poly(vinyl-imidazoline), la réaction de cette poly(vinyl-imidazoline) avec un
25 acide en proportion molaire de 1:0,5 à 1:10, à température comprise entre 0 et 75°C, soit avant, soit après l'addition de l'huile, et on chasse le co-solvant.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la proportion molaire entre la poly(vinyl-imidazoline) et
30 l'acide est de 1:1 à 1:10.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le sel de poly(vinyl-imidazoline) est un chlorure, un nitrate, un acétate, un oxalate, un phosphate, un phtalate, un formiate ou un sulfate.

- 35 5. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'acide est l'acide sulfurique et que le sel est le bisulfate de poly(vinyl-imidazolinium).

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction d'imidazolation à température comprise entre 50 et 85°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction d'imidazolation en présence d'une quantité catalytique de sulfure de carbone.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction de neutralisation de la poly(vinyl-imidazoline) avec l'acide sulfurique à température comprise entre 15 et 50°C.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction d'imidazolation avec le polymère d'acrylonitrile et d'éthylène-diamine présents en proportions molaires d'environ 1:2.

10. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction de neutralisation en utilisant la poly(vinyl-imidazoline) et l'acide sulfurique en proportions molaires d'environ 1:1,2.

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute l'huile inerte avant la réaction de neutralisation en quantité telle qu'elle fournisse une dispersion finale comportant entre 45 et 50% en poids de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium).

12. Concentré d'agent flocculant liquide, caractérisé en ce qu'il est constitué par une quantité allant jusqu'à 50% en poids de poly(vinyl-imidazoline) en dispersion dans une huile inerte, dont le point d'ébullition est d'au moins 170°C.

13. Composition d'agent flocculant liquide, caractérisée en ce qu'elle comporte jusqu'à 65% en poids de bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium) en dispersion dans une huile inerte.

14. Composition d'agent flocculant liquide caractérisée en ce qu'on la prépare conformément au procédé de la revendication 1, et qu'elle contient les composants suivants, dans les proportions indiquées :

bisulfate de poly(2-vinyl-imidazolinium)	45 à 50%
Huile neutre	45 à 50%
Toluène résiduel environ	0,25%
Acétate d'éthyle résiduel environ	0,25%

Agent tensio-actif et dispersant 3 à 5 %

15. Concentré d'agent flocculant liquide, caractérisé en ce qu'il comporte de la poly(vinyl-imidazoline) et une huile inerte qu'on peut facilement dissoudre dans une solution aqueuse
5 acide, contenant entre 0,5 et 1,5 mole d'acide sulfurique par mole de poly(vinyl-imidazoline).